

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 83710044.5

51 Int. Cl.³: C 11 D 17/00
C 11 D 3/00

22 Anmeldetag: 29.06.83

30 Priorität: 07.07.82 DE 3225292

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.02.84 Patentblatt 84/8

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)

72 Erfinder: Holdt, Bernd-D.
Gutenbergstrasse 435
D-4000 Düsseldorf(DE)

72 Erfinder: Menke, Ronald
Nietzschestrasse 9
D-4020 Mettmann 2(DE)

72 Erfinder: Praus, Gerd
Höppnerstrasse 80
D-4150 Krefeld(DE)

72 Erfinder: Hasselbach, Petra
Himmelgeisterstrasse 50
D-4000 Düsseldorf(DE)

54 Reinigungs- und Desinfektionsmitteltablette für den Wasserkasten von Spültoiletten.

57 Die Tabletten bestehen aus zwei plastifizierbaren Gemischen, die Tenside, Desinfektionsmittel, Bleichmittel, Salze, Säuren, Komplexbildner, Füll-, Farb- und Geruchsstoffe, Abspülregulatoren und Plastifikatoren sowie ggf. weitere in derartigen Formulierungen übliche Substanzen enthalten, wobei die Gemische aus wenigstens zwei miteinander verbundenen, aber jeweils untereinander unverträglichen Substanzen bestehen, bevorzugt einerseits Aktivchlor abspaltenden Substanzen, Säuren oder Komplexbildnern und andererseits Farb- und/oder Duftstoffen.

Für die Tablettierung werden zwei jeweils miteinander unverträgliche Substanzen enthaltende plastifizierbare Gemische für sich in Strangform extrudiert, die beiden Einzelstränge zusammengefügt und zu Tabletten geschnitten.

EP 0 101 402 A1

4000 Düsseldorf, den 1. Juli 1982

Dr. Bz/Et

Patentanmeldung

D 6508 EP

Reinigungs- und Desinfektionsmitteltablette für den Wasser-
kasten von Spültoiletten

Reinigungs- und Desinfektionsmittelstücke in Tablettenform zur Anwendung im Wasserkasten von Spültoiletten sind bekannt. Derartige
5 Tabletten bestehen im allgemeinen aus Gemischen, die Komponenten aus der Gruppe der Tenside, Desinfektions- und Bleichmittel, Salze, Säuren, Komplexbildner, Füllstoffe, Farb- und Duftstoffe, Abspülregulatoren, Plastifikatoren, und gegebenenfalls weitere Substanzen enthalten. Vorzugsweise geht man bei der Herstellung derartiger
10 Tabletten von Gemischen aus, die plastifizierbar sind und in Strangform extrudiert werden können. Die Tabletten erhält man durch Schneiden des Stranges.

Es versteht sich von selbst, daß eine Kombination von Wirkstoffen, die während einer längeren Lagerzeit miteinander in Reaktion
15 treten können oder aus anderen Gründen untereinander unverträglich sind, in derartigen Tabletten nicht möglich ist. Es wurden daher Mehrkammer-Dispenser zum Einhängen in den Wasserkasten vorgeschlagen, welche Tabletten unterschiedlicher Zusammensetzung mit untereinander unverträglichen Wirkstoffen aufnehmen können. In derartigen
20 Dispensern werden die entsprechenden Wirkstofflösungen getrennt hergestellt und vorrätig gehalten und erst während des Spülvorganges miteinander vereinigt. Ein Beispiel hierfür beschreibt EP-A 13 043, wobei es sich um die kombinierte Anwendung von desinfizierenden Hypochloriten und hypochloritempfindlichen Farbstoffen handelt. Die
25 Herstellung derartiger Dispenser ist jedoch technisch aufwendig und kostspielig, und die Handhabung getrennter Mittel für den Verbraucher unbequem.

...

Die Erfindung hat zum Ziel, die geschilderten Nachteile bei der Anwendung derartiger Reinigungs- und Desinfektionstabletten zu vermeiden. Gegenstand der Erfindung sind daher Reinigungs- und Desinfektionsmitteltabletten für den Wasserkasten von Spültoiletten aus plastifizierbaren Gemischen, die Substanzen aus der Gruppe Tenside, Desinfektions- und Bleichmittel, Salze, Säuren, Komplexbildner, Füllstoffe, Farb- und Duftstoffe, Abspülregulatoren und Plastifikatoren, und gegebenenfalls weitere in derartigen Formulierungen übliche Substanzen enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus wenigstens
 5 zwei miteinander verbundenen, jeweils untereinander unverträgliche Substanzen enthaltenden Gemischen bestehen. Die Tabletten werden ohne Dispenser in den Wasserkasten eingelegt. Ihre Auflösegeschwindigkeit ist so bemessen, daß durchschnittlich bei jedem Spülvorgang eine ausreichende Menge an Wirkstofflösung zur Verfügung steht. Für
 10 die Zeit zwischen zwei Spülvorgängen ist die Wirkstofflösung ausreichend stabil.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung der vorgenannten Tabletten, dadurch gekennzeichnet, daß man wenigstens zwei plastifizierbare Gemische, die jeweils miteinander unverträgliche
 20 Substanzen enthalten, für sich in Strangform extrudiert, die Einzelstränge zu einem einzigen Strang zusammenfügt, und diesen zu Tabletten von 20 - 200 g Gewicht schneidet. Vorzugsweise sollen die plastifizierbaren Gemische gleiche oder ähnliche Konsistenz besitzen. Das Extrudieren und Zusammenfügen der Stränge wird zweckmäßig in
 25 einem Arbeitsgang durchgeführt, z. B. mit Hilfe von Doppelstrangpressen unter Vorsatz geeigneter Mundstücke.

Unter "Tabletten" sind Formstücke beliebiger Abmessungen zu verstehen, wie sie durch Schneiden eines extrudierten Stranges erhalten werden können. Insbesondere soll das Verhältnis von Durchmesser zur
 30 Dicke beliebig sein. Um eine stabile Lagerung der Tablette am Boden des Wasserkastens zu erreichen, sollte das Verhältnis von Durchmesser zur Dicke der Tablette nicht kleiner als 1, vorzugsweise
 1 - 5 : 1 sein.

...

Die Erfindung wird insbesondere angewendet auf solche Wirkstoffkombinationen, die neben einem Farbstoff ein Desinfektionsmittel auf der Basis von Aktivchlor abspaltenden Substanzen enthalten. Fast alle infragekommenden Farbstoffe, meist Grün- und Blautöne, sind -
 5 mit Ausnahme weniger Triphenylmethanfarbstoffe - chlorempfindlich und verändern in Gegenwart von Hypochlorit mehr oder weniger schnell ihren Farbton oder bleichen aus. Ein Farbstoffzusatz zu Reinigungs- und Desinfektionsmitteltabletten für den Wasserkasten ist aber erwünscht, da die gefärbte Spüllösung nicht nur einen Eindruck von
 10 Sauberkeit und Hygiene vermittelt, sondern durch das Ausbleiben der Farbmarkierung auch ein Signal für den Verbrauch der Tablette gibt.

Eine weitere Anwendung findet die Erfindung bei solchen Wirkstoffkombinationen, die neben einem hohen Anteil an Säuren oder Komplexbildnern zur Verhinderung von Kalk-, Rost- oder Urinsteinablagerungen empfindliche Farb- oder Duftstoffe enthalten. Insbesondere ist die
 15 Auswahl von Parfüms für die Beduftung von Toilettenreinigungsmitteln durch die starke Säureempfindlichkeit der meisten Duftstoffe normalerweise sehr begrenzt. Aber auch Komplexbildner in hohen Konzentrationen können bestimmte Farb- und Duftstoffe beeinträchtigen.

Ein besonderer Vorteil der Erfindung ist auch darin zu
 20 sehen, daß es z.B. durch Extrudieren mittels Koaxialschneckenpressen möglich ist, die Farbstoffe oder aggressive Substanzen enthaltende Komponente in den Kern der Tablette zu verlegen, was die Handhabung durch
 25 den Verbraucher erleichtert und sicherer macht, wobei auf eine besondere Umhüllung der Tabletten verzichtet werden kann.

Die folgenden Beispiele beziehen sich auf einige wichtige Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Tabletten.

...

1. Aktivchlorabspaltende Reinigungs- und Desinfektionstablette

Dieses Beispiel betrifft eine aus zwei plastifizierbaren Gemischen zusammengesetzte Reinigungs- und Desinfektionstablette, von denen das eine eine aktivchlorabspaltende Substanz, das andere
5 einen chlorempfindlichen Farbstoff enthält. Bei den Farbstoffen handelt es sich vorzugsweise um wasserlösliche, nicht auf Keramik-
flächen aufziehende Farbstoffe, z. B. Triphenylmethanfarbstoffe oder Triarylmethanfarbstoffe, wie Disulfide Blue. Die Farbstoff-
markierung ist erforderlich, um dem Verbraucher die Funktionsfähig-
10 keit der Tablette anzuzeigen. Durch ein Ausbleiben der Farbmar-
kierung wird angezeigt, daß die Wirkstoffe verbraucht sind. Als
chlorabspaltendes Desinfektionsmittel kommen Natriumdichloriso-
cyanurat, [(Monotrichlor)-tetra-(Monokaliumdichlor)]-
Penta-isocyanurat, Dichlordimethylhydantonin in Betracht.

15

Die Zusammensetzung einer derartigen, aus zwei plastifizierbaren Gemischen (A) und (B) bestehenden Tablette liegt in folgendem Bereich:

20	(A) Desinfektions- komponente	(B) Farbkomponente
	15 - 60 %	15 - 60 % anionisches Tensid
	0 - 60 %	0 - 60 % anorganische Salze
	-	2 - 15 % Farbstoff
25	5 - 50 %	- aktivchlorabspaltende Desinfekti- onsmittel
	3 - 20 %	3 - 20 % Plastifizierungsmittel und/oder Geruchsstoff
	0 - 25 %	0 - 25 % abspülregulierende Wirkstoffe

...

Bei den in den o. g. Formulierungen enthaltenen Tensiden handelt es sich um ein leicht lösliches, schaumaktives Alkylbenzolsulfonat (ABS) im Anteil von 15 - 60 %. ABS unterstützt die Haftfähigkeit der Tabletten am Boden des Wasserkastens in hohem Maße. Dadurch wird die Anwendungssicherheit auch bei starkem Wasserzulauf und Wasserablauf gewährleistet. Als abspülregulierende Zusätze dienen Kombinationen aus Stearinsäure und Kokosfettsäuremonoethanolamid im Gehalt von 2 - 15 %. Bei den konsistenzbeeinflussenden Plastifikatoren handelt es sich im wesentlichen um Parfümöl, Paraffinöl, 1,2-Propylenglykol, Silikonöl, Dibutylphthalat, Monoethylenglykol, Citrusterpene, Diethylphthalat in Anteilen von 3 - 12 Gew.-%. Dabei kann es von Vorteil sein, Plastifikatoren zu verwenden, die nicht miteinander mischbar sind, um eine Wanderung des Farbstoffes aus der gefärbten Phase in die ungefärbte Phase zu vermeiden.

Eine spezielle Formulierung hat folgende Zusammensetzung:

Phase (A) mit Chlorträger

20	Dodecylbenzolsulfonat-Na mit 20 % Na-carbonat	32,0 Gew.-%
	Natriumsulfat wasserfrei	10,0 Gew.-%
	Natriumtripolyphosphat	13,0 Gew.-%
	Natriumdichlorisocyanuratdihydrat	20,0 Gew.-%
	Stearinsäure	15,0 Gew.-%
25	Duftstoff Pineoil	10,0 Gew.-%

Phase (B) mit Farbstoff

	Dodecylbenzolsulfonat-Na mit 20 % Na-carbonat	39,5 Gew.-%
	Natriumsulfat wasserfrei	21,0 Gew.-%
	Natriumtripolyphosphat	13,0 Gew.-%
30	Kokosfettsäuremonoethanolamid	7,0 Gew.-%
	Stearinsäure	3,5 Gew.-%
	Farbstoff	10,0 Gew.-%
	Duftstoff Pineoil	6,0 Gew.-%
	...	

Die Herstellung einer derartigen Tablette erfolgt zweckmäßig mittels einer Koaxialstrangpresse, so daß sich das Farbstoff enthaltende Gemisch im Zentrum des ausgepreßten Stranges befindet. Der Strang wird in Stücke von etwa 50 g Gewicht geschnitten.

- 5 2. Reinigungsverstärkte Tablette mit hohem Säureanteil (Gemisch (A)) und Farb- und Duftstoff (Gemisch (B)) zur Verhinderung von Kalk-, Rost- und Urinsteinablagerungen

10 Zur Verhinderung von Kalk, Rost und/oder Urinstein ist ein relativ hoher Säureanteil wünschenswert. Gleichzeitig ist eine Farbmarkierung mit Beduftung erforderlich. Bedingt durch die starke Säureempfindlichkeit der meisten Duftstoffe ist die Auswahl an Letzteren normalerweise äußerst begrenzt. Auch für dieses Problem stellt die erfindungsgemäße 2-Phasen-Tablette eine vorteilhafte Lösung dar, da
15 Säure und Duftstoff getrennt in unterschiedlichen Abschnitten vorliegen.

Das nachfolgende Beispiel beschreibt eine 2-Phasen-Tablette, in deren Phase (A) sich eine Säurekomponente, wie Amidosulfonsäure, Na-bisulfat, Zitronensäure oder Phosphorsäure und ein Tensidgemisch befinden, während die Phase (B) ein Tensidgemisch, einen Duftstoff und Farbstoff
20 enthält. Der prozentuale Anteil der Säurekomponente an der Phase (A) beträgt 10 - 60 Gew.-%.

Phase (A) mit Säurekomponente Amidosulfonsäure

	Dodecylbenzolsulfonat-Na	30,0 Gew.-%
	Kokosfettsäuremonoethanolamid	7,0 Gew.-%
25	Stearinsäure	8,0 Gew.-%
	Paraffinöl	5,0 Gew.-%
	Amidosulfonsäure	50,0 Gew.-%

oder

...

Phase (A) mit Säurekomponente Zitronensäure

	Dodecylbenzolsulfonat-Na	44,0 Gew.-%
	Kokosfettsäuremonoethanolamid	7,0 Gew.-%
	Stearinsäure	3,0 Gew.-%
5	Diethylphthalat	6,0 Gew.-%
	Zitronensäure	40,0 Gew.-%

Phase (B) mit säureempfindlichem Duftstoff

	Dodecylbenzolsulfonat-Na	52,0 Gew.-%
	Kokosfettsäuremonoethanolamid	7,0 Gew.-%
10	Stearinsäure	3,0 Gew.-%
	Natriumsulfat wasserfrei	10,0 Gew.-%
	Natriumtripolyphosphat	10,0 Gew.-%
	Farbstoff	8,0 Gew.-%
	Säureempfindlicher Duftstoff	10,0 Gew.-%

- 15 Der Farbstoff ist in der Phase (A) nicht löslich, wodurch eine Wanderung des Farbstoffes in die Säurephase vermieden wird.

Die Tabletten haben zweckmäßig ein Gewicht von 50 bis 100 g.

Eine weitere, in ähnlicher Weise wirksame Tablette auf der Basis von Phosphorsäure hat folgende Zusammensetzung:

20 Phase (A) mit Säurekomponente

	Dodecylbenzolsulfonat-Na	38,0 Gew.-%
	Natriumsulfat wasserfrei	37,0 Gew.-%
	Kokosfettsäuremonoethanolamid	7,0 Gew.-%
	Stearinsäure	3,0 Gew.-%
25	Phosphorsäure 85 %	15,0 Gew.-%

...

Phase (B) mit säureempfindlichem Duftstoff

	Dodecylbenzolsulfonat-Na	48,5 Gew.-%
	Kokosfettsäuremonoethanolamid	7,0 Gew.-%
	Stearinsäure	3,5 Gew.-%
5	Natriumsulfat wasserfrei	15,0 Gew.-%
	Natriumtripolyphosphat	10,0 Gew.-%
	Farbstoff	8,0 Gew.-%
	Säureempfindlicher Duftstoff	8,0 Gew.-%

Die Tabletten können durch gleichzeitiges Extrudieren der Gemische
10 (A) und (B) in einer Doppelschneckenpresse hergestellt werden, wobei
das Zusammenführen der beiden Stränge und die Formgebung, z. B.
rund oder rechteckig, durch ein geeignetes Mundstück erfolgt.

3. 2-Phasen-Tablette mit verbesserter Kalk- und Rostprophylaxe auf der Basis von Komplexbildnern

15 Zur Verhinderung von Kalk- und Rostablagerungen in der WC-Schüssel
ist eine hohe Konzentration an Komplexbildnern notwendig. Obwohl auch
diese Substanzen in bestimmten Formulierungen spezifische Farb- und
Duftstoffe beeinträchtigen, gestattet die 2-Phasen-Tablette eine Kombi-
nation. Beispielsweise kann in der Phase (A) ein Komplexbildner oder
20 Dispergator für hartwasserspezifische Ablagerungen in hoher Konzen-
tration enthalten sein und in Phase (B) ein Tensidgemisch, Duftstoff
und Farbstoff kombiniert sein. Eine bevorzugte erfindungsgemäße
Formulierung mit verbesserter Kalk- und Rostprophylaxe enthält in der
Phase (A) 5 - 50 % Komplexbildner oder Kalkdispergator, wie z. B.,
25 EDTA, NTA, Polycarbonsäure, Polyacrylsäure, oder Gemische aus den ge-
nannten Substanzen.

...

Phase (A) mit EDTA-Komplexbilnder

	Dodecylbenzolsulfonat-Na mit 20 % Na-carbonat	43,0 Gew.-%
	Natriumsulfat wasserfrei	22,0 Gew.-%
	Kokosfettsäuremonoethanolamid	7,0 Gew.-%
5	Stearinsäure	3,0 Gew.-%
	EDTA-Natrium	15,0 Gew.-%
	Chevrefeuille Super 81-2467	10,0 Gew.-%

Phase (B) mit Farbstoff

	Dodecylbenzolsulfonat-Na mit 20 % Na-carbonat	40,0 Gew.-%
10	Natriumsulfat wasserfrei	21,0 Gew.-%
	Natriumtripolyphosphat	13,0 Gew.-%
	Kokosfettsäuremonoethanolamid	7,0 Gew.-%
	Stearinsäure	3,0 Gew.-%
	Farbstoff	10,0 Gew.-%
15	Chevrefeuille Super 81-2467	6,0 Gew.-%

Die Herstellung erfolgt durch Extrusion wie in Beispiel 2 angegeben.

- 10 -

Patentansprüche

1. Reinigungs- und Desinfektionsmitteltablette für den Wasserkasten von Spültoiletten aus plastifizierbaren Gemischen, die Substanzen aus der Gruppe Tenside, Desinfektions- und Bleichmittel, Salze, Säuren,
5 Komplexbildnern, Füllstoffe, Farb- und Geruchsstoffe, Abspülregulatoren und Plastifikatoren, und gegebenenfalls weitere, in derartigen Formulierungen übliche Substanzen enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus wenigstens zwei miteinander verbundenen, jeweils untereinander unverträgliche Substanzen enthaltenden Gemischen bestehen.
- 10 2. Tablette nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die miteinander unverträglichen Substanzen einerseits aktivchlorabspaltende Substanzen, oder Säuren, oder Komplexbildner, und andererseits Farbstoffe oder Duftstoffe sind.
- 15 3. Verfahren zur Herstellung von Reinigungs- und Desinfektionsmitteltabletten, die Anspruch 1 und 2 entsprechen, dadurch gekennzeichnet, daß man wenigstens zwei jeweils miteinander unverträgliche Substanzen enthaltende plastifizierbare Gemische für sich in Strangform extrudiert, die Einzelstränge zu einem einzigen Strang zusammenfügt und diesen zu Tabletten von 20 - 200 g Gewicht schneidet.
20



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0101402

Nummer der Anmeldung

EP 83 71 0044

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
D, A	EP-A-0 013 043 (PROCTER & GAMBLE CO.) * Anspruch 1 *		C 11 D 17/00 C 11 D 3/00
A	US-A-4 308 625 (D.J. KITKO) * Anspruch 1 *		
A	GB-A-2 021 143 (JEYES GROUP LTD.) * Zusammenfassung *		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
			C 11 D 3/00 C 11 D 17/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenbericht BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 03-10-1983	Prüfer SCHULTZE D
<p>EPA Form 1503 03/82</p> <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

G 17811

(6)

1

(19) European Patent Office

(11) Publication No.: O 101 402
A1

(12) EUROPEAN PATENT APPLICATION

(21) Application No.: 83710044.5

(22) Application date: 29.06.83

(51) Int. Class. 3: C 11 D 17/00
C 11 D 3/00

(30) Priority: 07.07.82 DE 3225292

(43) Publication date of Application:
22.02.84 Patent Journal 84/8

(84) Designated Treaty States:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(71) Applicants: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien
P.O. Box 1100 Henkelstraße 67
D-4000 Düsseldorf-Holthausen (DE)

(72) Inventor: Bernd-D. Holdt
Gutenbergstraße 435
D-4000 Düsseldorf (DE)

(72) Inventor: Ronald Menke
Nietzschestraße 9
D-4020 Mettmann 2 (DE)

(72) Inventor: Gerd Praus
Höppnerstraße 80
D-4150 Krefeld (DE)

(72) Inventor: Petra Hasselbach
Himmelgeisterstraße 50
D-4000 Düsseldorf (DE)

(54) Detergent and disinfectant tablet for the cistern of flush lavatories

(57) The tablets consist of two plasticizable mixtures which contain surfactants, disinfectants, bleaching agents, salts, acids, complexing agents, fillers, dyes, odorous substances, rinsing regulators and plasticizers, and where appropriate further substances customary in such formulations, the mixtures consisting of at least two substances joined together but incompatible with one another in each case, preferably substances eliminating active chloride, or acids, or complexing agents on the one hand, and dyes and/or odorous substances on the other.

For tableting two plasticizable mixtures containing substances incompatible with one another in each case are individually extruded in billet form, and the two individual billets are joined and cut to form tablets.

This Page Blank (uspto)

7

2

Patent Application

D 6508 EP

"Detergent and disinfectant tablet for the cistern of
flush lavatories"

Pieces of detergent and disinfectant in tablet form for use in the cisterns of flush lavatories are known. Tablets of this type generally consist of mixtures which contain components of the group of surfactants, disinfectants, bleaching agents, salts, acids, complexing agents, fillers, dyes, odorous substances, rinsing regulators, plasticizers and where appropriate additional substances. The production of tablets of this type preferably starts on the basis of mixtures which are plasticizable and which may be extruded in billet form. The tablets are obtained by cutting the billet.

It is to be understood that a combination of active ingredients, which may react with one another during a prolonged storage time or are incompatible with one another for other reasons, is not possible in tablets of this type. Multiple-chamber dispensers have therefore been proposed for suspension in the cisterns, which can hold tablets of different composition with active ingredients incompatible with one another. The corresponding active ingredient solutions are produced separately and held available in such dispensers and are

This Page Blank (uspto)

8

combined with one another only during the flushing procedure. One example of this is described in the European Patent Specification A 13 043, in which the combined use of disinfecting hypochlorites and dyes susceptible to hypochlorite is involved. The production of dispensers of this type, however, requires a great technological outlay and is expensive, and the manipulation of separate agents is awkward for the consumer.

The object of the invention is to avoid the disadvantages already described while using cleaning and disinfection tablets of this type. The subject of the invention is therefore detergent and disinfectant tablets for the cisterns of flush lavatories of plasticizable mixtures which contain substances from the group of surfactants, disinfectants, bleaching agents, salts, acids, complexing agents, fillers, dyes, odorous substances, rinsing regulators and plasticizers, and where appropriate further substances customary in such formulations, characterized in that they consist of at least two mixtures joined together and containing substances incompatible with one another in each case. The tablets are inserted in the cisterns without dispensers. Their rate of solution is selected to be such that on average at each flushing procedure an adequate quantity of active ingredient solution is available. The active ingredient solution is sufficiently stable for the time between two flushing

This Page Blank (uspto)

operations.

A further subject of the invention is a method of producing the above-mentioned tablets, characterized in that at least two plasticizable mixtures, which contain substances incompatible with one another in each case, are extruded in billet form, the individual billets are joined to form a single billet and the latter is cut into tablets of from 20 to 200 g in weight. The plasticizable mixtures should preferably have the same or a similar consistency. The billets are advantageously extruded and joined in one operation, e.g. with the aid of double billet presses having suitable nozzles positioned in front of it.

The expression "tablets" is to be taken to mean moulded parts of any desired dimensions which may be obtained by cutting an extruded billet. In particular the ratio of diameter to thickness should be optional. In order to obtain a stable storage of the tablets on the base of the cistern, the ratio of the diameter to the thickness of the tablets should be not less than 1, preferably 1 - 5 : 1.

The invention is applied in particular to those active ingredient combinations which in addition to a dye contain a disinfectant on the basis of substances eliminating active chlorine. Almost all dyes under consideration, generally green and blue tones, are —

This Page Blank (uspto)

with the exception of a few triphenylmethane dyes — susceptible to chlorine and in the presence of hypochlorite change their colour or fade to a greater or lesser extent. A dye additive for detergent and disinfectant tablets for the cistern is desirable however, since the coloured flushing solution provides not only an impression of cleanness and hygiene, but also, by virtue of the absence of the colouring, a signal that the tablet has been used up.

The invention has a further application in the case of those active ingredient combinations which, in addition to a large proportion of acids or complexing agents for preventing lime, rust or urinary stone deposits, contain susceptible dyes or odorous substances. In particular, the selection of perfumes for imparting a scent to lavatory cleaning agents is normally very limited on account of the pronounced susceptibility of most odorous substances to acids. Even complexing agents in high concentrations, however, may adversely affect certain dyes and odorous substances.

A particular advantage of the invention also lies in the fact that by extrusion by means of coaxial worm extruders for example it is possible to place the component containing dyes or corrosive substances in the core of the tablet, which makes manipulation by the user easier and safer, it being possible to dispense with a special covering of the tablets.

This Page Blank (uspto)

The following examples relate to some important embodiments of the tablets according to the invention.

1. Cleaning and disinfection tablet eliminating active chlorine

This example relates to a detergent and disinfectant tablet constituted by two plasticizable mixtures, one of which contains a substance eliminating active chlorine and the other of which contains a dye susceptible to chlorine. The dyes are preferably water-soluble dyes which do not become attached to ceramic surfaces, e.g. triphenylmethane dyes or triarylmethane dyes, such as Disulfide Blue. The colour marking is necessary in order to indicate to the user the working ability of the tablet. An absence of the colouring indicates that the active ingredients have been used up. Sodium dichloroisocyanurate, [(monotrichloro)-tetra-(monopotassium dichloro)]-penta-isocyanurate and dichloro dimethyl hydantoin are possible as chlorine-eliminating disinfectants.

The composition of such a tablet consisting of two plasticizable mixtures (A) and (B) lies in the following range:

This Page Blank (uspto)

(A) disinfection component	(B) dye component
15 - 60 %	15 - 60 % anionic surfactant
0 - 60 %	0 - 60 % inorganic salts
-	2 - 15 % dye
5 - 50 %	disinfectants eliminating active chlorine
3 - 20 %	3 - 20 % plasticizing agents and/or odorous substances
0 - 25 %	0 - 25 % rinsing-regulating active ingredients

The surfactants contained in the above-mentioned formulations are an easily soluble foam-active alkylbenzenesulphonate (ABS) in a proportion of from 15 to 60 %. ABS promotes the adhesiveness of the tablets on the base of cistern to a considerable extent. In this way the reliability of application is ensured even in the case of vigorous inflow and outflow of water. Combinations of stearic acid and coconut oil acid monoethanolamide in an amount of from 2 to 15 % are used as rinsing-regulating additives. The plasticizers affecting consistency are essentially perfume oil, paraffin oil, 1,2-propylene glycol, silicone oil, dibutyl phthalate, monoethylene glycol, citrus terpenes

This Page Blank (uspto)

(13)

and diethyl phthalate in proportions of from 3 to 12 % by weight. In this case it may be advantageous to use plasticizers which are not miscible with one another, in order to prevent a migration of the dye from the coloured phase into the non-coloured phase.

A special formulation has the following composition:

Phase (A) with chlorine carrier



dodecylbenzenesulphonate-Na with 20% Na-carbonate	32.0% bw
sodium sulphate anhydrous	10.0% bw
sodium tripolyphosphate	13.0% bw
sodium dichloroisocyanurate dihydrate	20.0% bw
stearic acid	15.0% bw
odorous substance pine oil	
10.0% bw	



Phase (B) with dye

dodecylbenzenesulphonate-Na with 20% Na-carbonate	39.5% bw
sodium sulphate anhydrous	21.0% bw
sodium tripolyphosphate	13.0% bw
coconut oil acid monoethanolamide	7.0% bw
stearic acid	3.5% bw
dye	10.0% bw
odorous substance pine oil	6.0% bw

This Page Blank (uspto)

(14)

Tablets of this type are preferably produced by means of a coaxial extrusion press, so that the mixture containing dye is in the centre of the extruded billet. The billet is cut into pieces of approximately 50 g in weight.

2. Cleaning reinforced tablets with a high proportion of acid (Mixture (A)) and dye and odorous substances (Mixture (B)) for preventing deposits of lime, rust and urinary stones

In order to prevent lime, rust and urinary stones a relatively high proportion of acid is desirable. At the same time a colouring with scenting is required. On account of the pronounced susceptibility of most scents to acids the selection of the said scents is normally extremely limited. Even for this problem the 2-phase tablet according to the invention represents an advantageous solution, since acid and scent are present separately in different portions.

The following example describes a 2-phase tablet in phase (A) of which there are an acid component, such as amidosulphonic acid, Na-bisulphate, citric acid or phosphoric acid and a surfactant mixture, while phase (B) contains a surfactant mixture, an odorous substance and a dye. The percentage of the acid component in phase (A) amounts to from 10 to 60 % by weight.

This Page Blank (uspto)

15

Phase (A) with acid component amidosulphonic acid

dodecylbenzenesulphonate-Na	30.0% bw
coconut oil acid monoethanolamide	7.0% bw
stearic acid	8.0% bw
paraffin oil	5.0% bw
amidosulphonic acid	50.0% bw

or

Phase (A) with acid component citric acid

dodecylbenzenesulphonate-Na	44.0% bw
coconut oil acid monoethanolamide	7.0% bw
stearic acid	3.0% bw
diethyl phthalate	6.0% bw
citric acid	40.0% bw

Phase (B) with odorous substance susceptible to acids

dodecylbenzenesulphonate-Na	52.0% bw
coconut oil acid monoethanolamide	7.0% bw
stearic acid	3.0% bw
sodium sulphate anhydrous	10.0% bw
sodium tripolyphosphate	10.0% bw
dye	8.0% bw
odorous substance susceptible to acids	10.0% bw

This Page Blank (uspto)

The dye is not soluble in phase (A), so that a migration of the dye into the acid phase is avoided.

The tablets preferably have a weight of from 50 to 100 g.

An additional, similarly effective tablet on the basis of phosphoric acid has the following composition:

Phase (A) with acid component

dodecylbenzenesulphonate-Na	38.0% bw
sodium sulphate anhydrous	37.0% bw
coconut oil acid monoethanolamide	7.0% bw
stearic acid	3.0% bw
phosphoric acid 85%	15.0% bw

Phase (B) with odorous substance susceptible to acids

dodecylbenzenesulphonate-Na	48.5% bw
coconut oil acid monoethanolamide	7.0% bw
stearic acid	3.5% bw
sodium sulphate anhydrous	15.0% bw
sodium tripolyphosphate	10.0% bw
dye	8.0% bw
odorous substance susceptible to acids	8.0% bw

The tablets may be produced by simultaneous extrusion of mixtures (A) and (B) in a double worm

This Page Blank (uspto)

extruder, the two billets being joined and shaped, for example round or rectangular, by a suitable nozzle.

3. 2-phase tablet with improved lime and rust prevention on the basis of complexing agents

In order to prevent lime and rust deposits in the WC bowl a high concentration of complexing agents is necessary. Although even these substances in certain formulations adversely affect specific dyes and odorous substances, the 2-phase tablet permits a combination. For example, in phase (A) a complexing agent or disperser for deposits which are specific to hard water are contained in a high concentration and in phase (B) a surfactant mixture, an odorous substance and a dye may be combined. In phase (A) a preferred formulation according to the invention with improved lime and rust prevention contains from 5 to 50 % of complexing agent or lime disperser, such as for example EDTA, NTA, polycarboxylic acid, polyacrylic acid or mixtures of the above-mentioned substances.

This Page Blank (uspto)

Phase (A) with EDTA complexing agent

dodecylbenzenesulphonate-Na with 20% Na-carbonate	43.0% bw
sodium sulphate anhydrous	22.0% bw
coconut oil acid monoethanolamide	7.0% bw
stearic acid	3.0% bw
EDTA sodium	15.0% bw
Chevrefeuille Super 81-2467	10.0% bw

Phase (B) with dye

dodecylbenzenesulphonate-Na with 20% Na-carbonate	40.0% bw
sodium sulphate anhydrous	21.0% bw
sodium tripolyphosphate	13.0% bw
coconut oil acid monoethanolamide	7.0% bw
stearic acid	3.0% bw
dye	10.0% bw
Chevrefeuille Super 81-2467	6.0% bw

Production takes place by extrusion as in the case of
Example 2.

This Page Blank (uspto)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspto)